

10/662.897  
Cited in the Spec.



BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 43 39 072 A 1

⑮ Int. Cl. 6:  
**B 01 D 53/06**  
B 01 D 53/34  
B 01 D 53/48  
B 01 D 53/64

⑯ Aktenzeichen: P 43 39 072.2  
⑯ Anmeldetag: 16. 11. 93  
⑯ Offenlegungstag: 18. 5. 95

DE 43 39 072 A 1

⑯ Anmelder:

Gottfried Bischoff Bau kompl. Gasreinigungs- und  
Wasserrückkühlungen GmbH & Co KG, 45136  
Essen, DE

⑯ Erfinder:

Risse, Theo, Dipl.-Phys., 59368 Werne, DE; Böhm,  
Gabriele, Dipl.-Ing., 45968 Gladbeck, DE

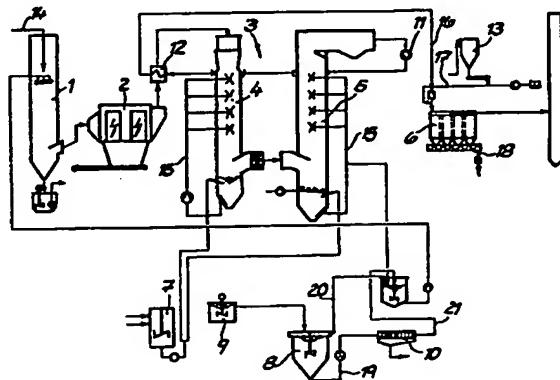
⑯ Vertreter:

Andrejewski, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Honke, M.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Masch, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Albrecht, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 45127  
Essen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus heißem,  
Schwefelverbindungen enthaltendem Abgas

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von  
Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus heißem,  
Schwefelverbindungen enthaltendem Abgas, insbesondere  
aus dem Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage, bei dem  
ein feinteiliges Adsorptionsmittelgemisch aus kohlenstoff-  
haltigem Adsorptionsmittel sowie einem zur Vermeidung  
von Kohlenstoffexplosionen zugesetzten Feststoff in das  
Abgas eingeblasen wird und die schadstoffbeladenen Fest-  
stoffe in einer nachgeschalteten Filteranlage wieder abge-  
schieden werden. Erfindungsgemäß wird als Adsorptions-  
mittel Aktivkohle oder Herdofenkoks jeweils ohne Schwefel-  
imprägnierung verwendet und im Adsorptionsmittelgemisch  
zusammen mit einem feinteiligen Feststoff eingesetzt, der  
gegenüber den im Abgas enthaltenen Schwefelverbindun-  
gen chemisch inert ist. Als Feststoff wird vorzugsweise  
Kalksteinmehl verwendet.



DE 43 39 072 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03.95 508 020/310

6/30

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus heißem, Schwefelverbindungen enthaltendem Abgas, insbesondere aus dem Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage, bei dem ein feinteiliges Adsorptionsmittelgemisch aus kohlenstoffhaltigem Adsorptionsmittel sowie einem zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen zugesetzten Feststoff in das Abgas eingeblasen wird und die schadstoffbeladenen Feststoffe in einer nachgeschalteten Filteranlage abgeschieden werden. Ein solches Verfahren wird in der Technik als Flugstromverfahren bezeichnet.

Im Rahmen der bekannten Maßnahmen wird als Adsorptionsmittel Aktivkohle eingesetzt, die mit Schwefel imprägniert ist (ULLMANN'S Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Seite 669). Der Schwefelgehalt in der Aktivkohle beträgt bis zu 20 Gew.-%. Bei der Behandlung von Rauchgasen wird die Aktivkohle zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen im Gemisch mit feinteiligem Kalkhydrat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) eingesetzt, wobei der Kalkhydratanteil im Gemisch etwa 80 bis 85 Gew.-% beträgt. Schwefelimpriagnierte Aktivkohle ist im Vergleich zu unbehandelter Aktivkohle ein sehr teures Produkt, welches im Rahmen der herrschenden Lehre in Kauf genommen wird, da unbehandelte Aktivkohle im Gemisch mit Kalkhydrat keine wirksame Quecksilberabscheidung aus heißen Rauchgasen ermöglicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für das eingangs beschriebene Verfahren ein preiswertes Adsorptionsmittelgemisch anzugeben, welches eine wirksame Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus dem heißen Abgas ermöglicht.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung, daß als Adsorptionsmittel Aktivkohle oder Herdofenkoks jeweils ohne Schwefelimpriagnierung verwendet und im Adsorptionsmittelgemisch zusammen mit einem feinteiligen Feststoff eingesetzt wird, der gegenüber den im Abgas enthaltenen Schwefelverbindungen chemisch inert ist. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß im Abgas enthaltene Schwefelverbindungen zur Schwefeldotierung von Aktivkohle und/oder Herdofenkoks nutzbar sind und das kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel so aktivieren können, daß metallisches Quecksilber und Quecksilberverbindungen adsorptiv gebunden werden. Die Erfindung beruht ferner auf der Erkenntnis, daß die beschriebenen Effekte nur eintreten, wenn keine störenden beachtlichen Nebenreaktionen mit dem zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen zugegebenem Feststoff ablaufen. Erfindungsgemäß wird daher für das Adsorptionsmittelgemisch ein Feststoff ausgewählt, der gegenüber den im Abgas enthaltenen Schwefelverbindungen chemisch inert ist. Chemisch inert meint, daß keine gegenüber der Adsorption an Aktivkohle bzw. Herdofenkoks bevorzugten Reaktionen zwischen den Schwefelverbindungen und dem Feststoff auftreten und auch keine bevorzugte adsorptive Bindung der Schwefelverbindungen an dem zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen zugesetzten Feststoff erfolgt. Es reicht aus, daß der Feststoff reaktionsträge ist und die Beladung des Feststoffes mit Schwefelverbindungen wesentlich kleiner ist als die Beladung des kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmittels ebenfalls mit Schwefelverbindungen aus dem Abgas.

Nach bevorzugter Ausführung der Erfindung enthält das Adsorptionsmittelgemisch Kalksteinmehl ( $\text{CaCO}_3$ ) als Feststoff zur Verhinderung von Kohlenstoffexplosionen.

In weiterer Ausgestaltung lehrt die Erfindung, daß das Abgas zunächst in einer Rauchgasentschwefelungsanlage behandelt wird, wobei durch eine Gaswäsche der Schwefelgehalt reduziert und Quecksilberverbindungen ausgewaschen werden, und daß das Abgas anschließend mit dem Adsorptionsmittelgemisch beaufschlagt wird, wobei metallisches Quecksilber adsorptiv unter Ausnutzung des im Abgas enthaltenen Restschwefelgehaltes entfernt wird. Vorzugsweise wird als Waschflüssigkeit für die Gaswäsche eine wässrige Suspension aus Calciumhydroxid (Kalkmilch) eingesetzt. Durch die Gaswäsche werden Halogene, insbesondere Chlorverbindungen aus dem Abgas entfernt. Auch Quecksilberverbindungen, insbesondere Quecksilberchlorid  $\text{HgCl}_2$ , können durch die Gaswäsche wirksam aus dem Abgas entfernt werden. Gleichzeitig erfolgt eine Entschwefelung, die bei der Behandlung von Rauchgasen ebenfalls erforderlich ist. Der Betrieb der Rauchgasentschwefelungsanlage ist auf die anschließende adsorptive Abgasbehandlung zur Entfernung von metallischem Quecksilber so abzustimmen, daß der Restschwefelgehalt zur Aktivierung von Aktivkohle bzw. Herdofenkoks ausreicht. Überraschenderweise erweist sich ein  $\text{SO}_2$ -Restgehalt im Rauchgas in der Größenordnung von 10 bis 20 mg/Nm<sup>3</sup> für die Aktivierung des kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmittels (Aktivkohle, Herdofenkoks) als ausreichend.

Die in der Gaswäsche ausgewaschenen Schadstoffe müssen isoliert werden. Das erfolgt nach bevorzugter Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch, daß ein aus der Rauchgasentschwefelungsanlage abgezogener Sumpfstrom einer Neutralisationsstufe zugeführt und anschließend mit dem Abgas in einem der Rauchgasentschwefelungsanlage vorgesetzten Sprühtröckner eingedampft wird, wobei anfallende feinteilige Feststoffe in einem ebenfalls der Rauchgasentschwefelungsanlage vorgesetzten Elektrofilter abgetrennt werden. Es resultiert eine im wesentlichen abwasserfreie Betriebsweise des Verfahrens.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, metallisches Quecksilber oder Quecksilberverbindungen aus dem Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage abzutrennen. Es sind Restgehalte von weniger als 30 µg Hg/m<sup>3</sup> erreichbar. Gleichzeitig ist eine Entschwefelung des Rauchgases möglich. Schließlich werden durch adsorptive Bindungen an Herdofenkoks oder Aktivkohle Dioxine und Furane aus dem Abgas abgeschieden, so daß das abgezogene Reingas allen Anforderungen genügt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung erläutert. Die einzige Figur zeigt in schematischer Darstellung eine Anlage zur Reinigung des Rauchgases einer Müllverbrennungsanlage. Zur Anlage gehören als Hauptkomponenten ein Sprühtröckner 1, ein Elektrofilter 2, eine Rauchgasentschwefelungsanlage 3 mit einem ersten Waschturm 4 zur Vorwäsche des Rauchgases und einem zweiten Waschturm 5 für die Hauptwäsche sowie eine Filteranlage 6. Der Rauchgasentschwefelungsanlage 3 sind Zusatzeinrichtungen für die Waschflüssigkeitsführung und Waschflüssigkeitsbehandlung zugeordnet. Die Zusatzeinrichtungen umfassen eine Station 7 zum Ansetzen der Waschflüssigkeit, Schwerkraftabscheider 8, Neutralisationsbecken 9 und Kammerfilterpresse 10. Rauchgasseitig sind als Hilfseinrichtungen ferner ein

Gebläse 11, eine Wärmetauscher 12 zur Wärmerückgewinnung sowie eine Adsorptionsmittel-Dosierstation 13 vorgesehen.

Das Rauchgas 14 aus der Müllverbrennungsanlage enthält als Schadstoffe u. a. Schwefel- und Quecksilberverbindungen sowie metallisches Quecksilber. In der Rauchgasentschwefelungsanlage 3 wird durch Gaswäsche mit einer wäßrigen Suspension 15 aus Calciumhydroxid der Schwefelgehalt reduziert und es werden Quecksilberverbindungen, insbesondere Quecksilberchlorid  $HgCl_2$ , ausgewaschen. Anschließend wird das Abgas 16 mit einem feinteiligen Adsorptionsmittelgemisch 17 aus kohlenstoffhaltigem Adsorptionsmittel sowie einem zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen zugesetzten Feststoff beaufschlagt. Dosierung und Einblasen des Adsorptionsmittelgemisches 17 erfolgt mit Hilfe der Adsorptionsmitteldosierstation 13. Als Adsorptionsmittel wird vorzugsweise Aktivkohle ohne Schwefelimprägnierung verwendet. Auch Herdofenkoks ohne Schwefelimprägnierung ist einsetzbar. Das Adsorptionsmittel wird dann im Gemisch 17 zusammen mit einem feinteiligen Feststoff eingesetzt, der gegenüber den im Abgas 16 enthaltenen Schwefelverbindungen chemisch inert ist. Vorzugsweise wird mit Kalksteinmehl gearbeitet. Der im Abgas 16 enthaltene Restschwefelgehalt aktiviert die Aktivkohle bzw. den Herdofenkoks für die adsorptive Bindung von metallischem Quecksilber. Unter Ausnutzung des im Abgas 16 enthaltenen Restschwefelgehaltes wird das metallische Quecksilber aus dem Abgasstrom adsorptiv entfernt. Gleichzeitig werden aus dem Abgasstrom auch Dioxine und Furane gebunden. In der nachgeschalteten Filteranlage 6 werden die schadstoffbeladenen Feststoffe 18 wieder abgeschieden.

Aus dem Vorwäscher 4 der Rauchgasentschwefelungsanlage 3 wird als Sumpfprodukt eine Suspension abgezogen, neutralisiert und mit Hilfe des Schwerkraftabscheiders 8 eingedickt. Der aus dem Schwerkraftabscheider 8 abgezogene Feststoffstrom 19 wird mit Hilfe der Kammerfilterpresse 10 entwässert. Das Sumpfprodukt aus dem Hauptwäscher wird einer Neutralisationsstufe 9 zugeführt und anschließend mit dem aus der Müllverbrennungsanlage kommenden Rauchgas 14 in dem der Rauchgasentschwefelungsanlage 3 vorgeschalteten Sprühtröckner 1 eingedampft. Feinteilig anfallende Feststoffe werden aus dem Rauchgas 14 in der ebenfalls der Rauchgasentschwefelungsanlage 3 vorgeschalteten Elektrofilter 2 abgetrennt. Der Figur entnimmt man, daß auch die Klariläufe 20, 21 aus dem Schwerkraftabscheider 8 sowie der Kammerfilterpresse 10 in die Anlage zurückgeführt und mit Hilfe des Sprühtröckners 1 eingedampft werden. Es resultiert eine praktisch abwasserfreie Betriebsweise.

Das aus der Müllverbrennungsanlage abgezogene Rauchgas hat im Ausführungsbeispiel einen Quecksilbergehalt von  $600 \mu g Hg/m^3$ . Durch das beschriebene Verfahren wird die Quecksilberkonzentration im Rauchgas auf unter  $30 \mu g Hg/m^3$  reduziert. Gleichzeitig erfolgt eine Entschwefelung des Rauchgases auf einen  $SO_2$  Restgehalt auf weniger als  $10 mg/m^3$ . Die nachfolgende Tabelle zeigt die Kornverteilung von Aktivkohle und Kalksteinmehl für die Verwendung als Adsorptionsmittelgemisch. Das Mischungsverhältnis von Adsorptionsmittel und Kalksteinmehl im Adsorptionsmittelgemisch beträgt etwa 1 : 5 bis 1 : 10.

Tabelle

## Korngrößenverteilung

Aktivkohle SA 5		Kalksteinmehl ( $CsCO_3$ ) fein	
$\mu m$	Durchgang in %	$\mu m$	Durchgang in %
10	20	10	56
44	63	50	73
74	80	72	78
150	95	146	94

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus heißem, Schwefelverbindungen enthaltendem Abgas, insbesondere aus dem Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage, bei dem ein feinteiliges Adsorptionsmittelgemisch aus kohlenstoffhaltigem Adsorptionsmittel sowie einem zur Vermeidung von Kohlenstoffexplosionen zugesetzten Feststoff in das Abgas eingeblasen wird und die schadstoffbeladenen Feststoffe in einer nachgeschalteten Filteranlage abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorptionsmittel Aktivkohle oder Herdofenkoks jeweils ohne Schwefelimprägnierung verwendet und im Adsorptionsmittelgemisch zusammen mit einem feinteiligen Feststoff eingesetzt wird, der gegenüber den im Abgas enthaltenen Schwefelverbindungen chemisch inert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittelgemisch Kalksteinmehl als Feststoff zur Verhinderung von Kohlenstoffexplosionen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas zunächst in einer Rauchgasentschwefelungsanlage behandelt wird, wobei durch eine Gaswäsche der Schwefelgehalt reduziert und Quecksilberverbindungen ausgewaschen werden, und daß das Abgas anschließend mit dem Adsorptions-

# DE 43 39 072 A1

mittelgemisch beaufschlagt wird, wobei metallisches Quecksilber absorptiv unter Ausnutzung des im Abgas enthaltenen Restschwefelgehaltes entfernt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit für die Gaswäsche eine wäßrige Suspension aus Calciumhydroxid eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus der Rauchgasentschwefelungsanlage abgezogener Sumpfstrom einer Neutralisationsstufe zugeführt und anschließend mit dem Abgas in einem der Rauchgasentschwefelungsanlage vorgeschalteten Sprühtröckner eingedampft wird, wobei anfallende feinteilige Feststoffe in einem ebenfalls der Rauchgasentschwefelungsanlage vorgeschalteten Elektrofilter abgetrennt werden.

10

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

